

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06026804 A

(43) Date of publication of application: 04.02.1994

(51) Int. Cl. G01B 7/00
G01D 5/20

(21) Application number: 04204420
(22) Date of filing: 07.07.1992

(71) Applicant: YASKAWA ELECTRIC CORP
(72) Inventor: SONODA SUMITOSHI
MATSUMOTO TOSHIO
NAKAO TAKAYOSHI
TAJIMA EIJIROU

(54) METHOD FOR EXCITING GAP SENSOR

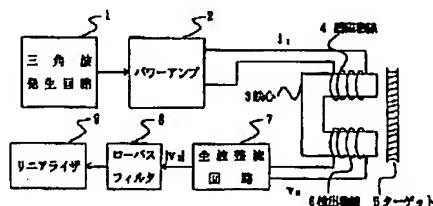
(57) Abstract:

PURPOSE: To eliminate several stages of notch filters for eliminating an excitation frequency component and its multiples from a gap sensor signal.

CONSTITUTION: The title sensor allows a magnetic body 9 opposing a target 5 with a gap to be rolled with an excitation coil 4 and a detection coil 6, is provided with a head with a pair of magnetic poles, and then detects the gap length corresponding to the detection

voltage of the detection coil 6. Then, excitation current supplied to the excitation coil 4 is in a triangular waveform.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-26804

(24)(44)公告日 平成6年(1994)4月13日

(51)Int.Cl.⁵

B 2 8 B 3/20
C 0 4 B 35/44

識別記号 庁内整理番号

K 7224-4G

F I

技術表示箇所

請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願昭63-125275

(22)出願日 昭和63年(1988)5月23日

(65)公開番号 特開平1-294570

(43)公開日 平成1年(1989)11月28日

(71)出願人 999999999

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 栗本 浩直

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 西野 敦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 棚橋 一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

審査官 小島 隆

(54)【発明の名称】 ハニカム状セラミックスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともアルミン酸石灰を含んでなるハニカム状セラミックスの製造に際し、ある温度以上になるとゲル化する結合剤と凝結遅延剤を加え、ハニカム状に押し出し成形した後、前記結合剤がゲル化する温度以上の水中で所定の形状に加工した後養生硬化させ、その後乾燥、焼成するハニカム状セラミックスの製造方法。

【請求項2】ハニカム状成形体を結合剤がゲル化する温度以上の水中で所定の形状に加工した後、凝結遅延剤を溶媒で除去する工程を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハニカム状セラミックスの製造方法。

【請求項3】結合剤がメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースよりなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のハニカム状セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は円筒状、波状、曲面状等の曲面を有する形状のハニカム状セラミックスの製造方法であり、本発明によって得られるハニカム状セラミックスは優れた耐熱性と機械的強度を持つため、触媒担体、焼成機器用構造材あるいは耐火物等のさまざまな用途に使用できる。

従来の技術

従来、アルミン酸石灰を用いたハニカム状構造体は、例えば特公昭56-126447号公報に示されており、触媒担体、バーナーとして使用されている。

これらのアルミン酸石灰を含む組成物(セラミックス)は、一般にハニカム状に成形を行う押し出し成形時に形を保つための成形助剤として澱粉、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコ

ール等を使用している。また、熱によってゲル化するメチルセルロース系のものも使用されており、成形時ににおける可塑性、保形性、離形性等について着目されていた。

したがって、アルミン酸石灰を熱水中で養生硬化する場合には急速な硬化を目的としており、製造されたハニカム構造体は養生により、急速に硬化するため、平板状あるいは円柱状のハニカム状セラミックスが主であった。発明が解決しようとする課題

このような従来の製造方法ではアルミン酸石灰が急速に硬化すると、波状、曲面状、円筒状等のハニカム状セラミックスを製造することは困難であった。このことにより、使用上の制約あるいは触媒の高性能化に問題があった。具体的には、排ガス浄化用触媒として用いた場合、平板状の触媒では排ガスを全量捕集し、触媒反応によって浄化されるために排ガスを触媒に導く流路構造を併設するか、または触媒の平面を大きくする必要があった。しかし、構造的に無理な点、あるいは高度的に脆弱になるという問題があった。

また、触媒燃焼と呼ばれる接触酸化反応にハニカム状セラミックス担体触媒を使用した場合、平板状のものでは中心の温度が高く、外周部が低くなる。これは触媒保持材等への熱放散によるためである。このため燃料が酸化反応せずにハニカム部分を通り抜けるスリップや燃焼のアンバランス化等の問題を引き起こしていた。

本発明は上記従来の課題に鑑み、小空間で有効面積が大きく、低圧損で高活性な触媒担体を、加工性量産性に優れた構造方法により提供するものである。

課題を解決するための手段

これらの従来の課題を解決するために本発明は、少なくともアルミン酸石灰を含んでなるハニカム状セラミックスの製造に際し、ある温度以上になるとゲル化する結合剤と凝結遅延剤を加え、ハニカム状に押し出し成形した後、前記結合剤がゲル化する温度以上の水中で所定の形状に加工した後養生硬化させ、その後乾燥、焼成するものである。

作用

上記製造方法によれば、結合剤がゲル化する温度以上の水中にハニカム状成形体を入れ、結合剤をゲル化させることにより、所定形状、例えば曲面等に成形しやすい硬度にすることができる。このとき、成形体の養生硬化が始まると硬度が増して成形しにくくなるが、養生硬化するのを凝結遅延剤により遅らしており、成形に適した硬度を長く保つようにしている。この後、養生硬化させて形を安定させる。なお、この時に凝結遅延剤を溶媒で除去すると早く形を安定させることができる。そして、乾燥、焼成して完成させる。したがって、本発明は上記製造方法により、波状、円筒状のハニカム状セラミックスを加工性よく得ることができ、小空間でも大面積の有効触媒表面を確保し、かつ圧力損失もおさえたハニカム状

の触媒を提供することができる。そのため排ガスをほぼ完全に捕集し、浄化反応を完遂させることができる。また、触媒燃焼を行った場合、燃焼バランスがよく、表面の温度分布も均一な触媒バーナが得られる。

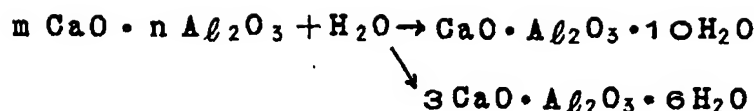
構造材としても、従来のパンチングメタル、メッシュ金網等にかわる新しい物品として使用することが可能となるものを提供できる。

アルミン酸石灰とは工業的にはアルミナセメントと呼ばれるものであり、一般式 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ からなるアルミン酸石灰に加えて、不純物として SiO_2 、 Fe_2O_3 を含んでいる。ここで、 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の CaO が増加する機械的強度は大きくなるが、耐熱性が悪くなり、触媒担体として使用する際の比表面積がさくなる。一方、 Al_2O_3 が増加するとその逆である。また、不純物 SiO_2 、 Fe_2O_3 が増加すると耐熱性は悪くなる上に触媒に対する被毒物質ともなる。したがって、アルミナセメントとして好ましい組成は CaO 10～29重量%、 Al_2O_3 70～89重量%（アルミン酸石灰99.0重量%以上）、 SiO_2 0.5重量%以下、 Fe_2O_3 0.5重量%以下である。

また、アルミン酸石灰を成形体とする場合には作業性、機械的強度等を考慮して、骨材が加えられるのが一般的である。この骨材には無機耐熱性物質が使用される。具体的にはケイ砂、熔融シリカ、ムライト、コーディエライト、シャモット等であり、比表面積 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものをさす。骨材を加えることによって、構造材としての優れた強度、触媒担体としての細孔容積（細孔径 5μ 以上）を確保できる。しかし骨材の添加量が多すぎると、機械的強度が低下し、少ないと細孔容積が小さくなるため、アルミン酸石灰15～40重量%、骨材を60～85重量%加えるのが好ましい。さらに、本発明によって得られるハニカム状セラミックスを触媒担体として使用する場合には貴金属の高分散化あるいは高耐熱化を考えて5～20重量%の二酸化チタンを加えるのが好ましく、この場合には、アルミン酸石灰10～40重量%、骨材40～70重量%とするのが好ましい。

次に、熱によってゲル化する結合剤（約30℃以下の水では水溶性物質であるが、ある温度を越えると物質のゲル化が起こるものをさす）とは、具体的にはセルロースエーテル系のものが知られており、メチルセルロース、メチレエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等があり、たとえばメトローズ60SH-4000（信越化学、商品名主成分ヒドロキシプロピルメチルセルロース）の場合、低温では水和した状態となる。しかし、60℃以上ではゲル化現象が起こる（ここで示す60℃という温度は後述する凝結遅延剤の種類によって変化する）。これによりセラミックスの成形体は熱水中で保形性が維持される。

次に凝結遅延剤について説明する。アルミン酸石灰を水中、特に熱水中に浸漬させると次に示す急激な水和反応により



硬化現象が起こる。この水和反応を遅延させる働きのあるものを凝結遅延剤と呼ぶ。凝結遅延剤として有効に作用するものとして、一般にH-C-OH、-OHおよびO=C-C-OHの原子団を有するものがあげられる。具体的にはクエン酸、グルコン酸、ピロガロール、サッカロース、ソルビタン酸、乳酸、没食子酸等およびそれらのエステルが確認されている。その機構としてはアルミン酸石灰粒子上に遅延剤分子が吸着し、水とアルミン酸石灰との反応を遅らせる作用が考えられている。

実施例

(実施例1)

アルミン酸石灰30重量部、溶融シリカ60重量部、二酸化チタン10重量部、結合剤として上述したメロース60SH-4000（主成分ヒドロキシプロピルメチルセルロース）5重量部、クエン酸0.2重量部を本郷し、その後適量の水を加え湿式混練した後、ハニカム状に押し出し成形し、縦50mm、横200mm、厚さ5mm、セル密度70セル/㎡（目開き2.7mm×2.7mm）のハニカム状成形体を得た。次にこの成形体を各種の温度の水に入れ、曲率変形60mmの曲面状となるように曲げ加工した。その後、95℃の水中で1時曲養生硬化させ、120℃で3時間乾燥した後、900℃で1時間焼成した。なお、この条件下での結合剤のゲル化する温度は55℃であった。上記曲げ加工時の水温と加工性との関係を表1に示す。なお、×は加工できなかったものを示し、△は加工できるもののハニカムが変形しやすいものを示し、○は良好に加工できたものを示す。

表 1

熱水温度(℃)	40	50	55	60	65	70	80	90
加工性	×	△	△	△	○	○	○	×

熱水温度90以上では結合剤のゲル化が強く、柔軟性が悪い。したがって、無理に曲げるとヒビ割れが生じた。40℃以下では結合剤が湯中に溶出してハニカムが変形した。また、60℃以下では結合剤のゲル化が弱く、長時間浸漬するとハニカムが変形するが、手早く加工し、95℃の熱水に移せば加工可能であった。したがって、ハニカム状成形体を曲げ加工する最適作業温度は結合剤のゲル化する温度よりも約10～30℃高めの温度であった。

(実施例2)

実施例1においてクエン酸の添加量を変えて、それぞれについて曲げ加工の熱水温度を70℃に設定し、成形体曲げ加工の作業が可能な時間を測定した。その結果を表2に示す。

表 2

クエン酸添加量重量部	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
曲げ加工可能な作業時間(分)	0.5	2	5	10	20	40	60
作業性	×	△	○	○	○	○	○

凝結遅延剤であるクエン酸がない場合には70℃の水中で急速に硬化し、曲げ加工を行うのが困難であった。クエン酸0.05重量部の場合、手早く加工を行えば可能ではあるが、量産性等を考えると曲げ加工可能な作業時間は5分間以上必要であるため、好ましくない。また、クエン酸を0.1重量部加えた場合曲げ加工可能な作業時間は5分間であり、作業性がよい。クエン酸を0.1重量部以上加えたものについても作業性がよい。なお、クエン酸を意図的に溶出させた場合、作業時間を短縮できる。

したがって、凝結遅延剤はあらかじめ充分な量（曲げ加工可能な作業時間20分間以上）添加して、その後に凝結遅延剤を除去し、養生硬化を促進させてもよい。また、凝結遅延剤の添加量はアルミン酸石灰の量、遅延剤の種類、曲げ加工を行う熱水温度によってきまってくる。

(実施例3)

実施例1において結合剤として用いたメロース60SH-4000の添加量を変え、加工性について検討した。この時、曲げ加工を行う水温は70℃に設定し、その他の条件は実施例1と同じにした。その結果を表3に示す。

表 3

結合剤添加量重量部	1	3	5	10	20	30
加工性	×	△	○	○	○	○

結合剤添加量が少ないと成形体の柔軟性が悪くなり、曲げ加工はできなくなった。添加量を多くすると柔軟性は非常によくなり、かなり小さな曲率半径の曲げ加工でも可能となった。しかし、結合剤を添加しすぎると焼成後のハニカム強度が弱くなった。したがって、結合剤の添加量はセラミックスに対して5～30重量%が好ましい。

(実施例4)

実施例1において、ハニカム状成形体の曲げ加工を70℃の水で行い、分割筒状のセラミックスを得た。このセラミックスを3つの組み合わせで形成した円筒状の触媒担体を第1図に示し、この触媒担体の分解図を第2図に示す。

示す。図において1はセラミックスからなる触媒で、この触媒1を3つ合わせて1つの円筒（内径120mm、高さ50mm）を形成する。そして、これらの触媒1の端面にリング状の支持金具2、3を配置して触媒1を支持金具2、3で挟み、支持金具2、3を架橋金具4で固定することにより触媒1を固定している。これらの触媒には、触媒金属としてPt20mg、Pd10mgを端血させており、排ガス浄化用触媒とした。

その評価方法として、石油ボータブルストーブの下側天板部に設置し、排ガスの浄化性能を1200Kcal/hの弱燃焼状態で天板上200mmの所でCO濃度を測定した。

（比較例1）

アルミン酸石灰30重量部、溶解シリカ60重量部、二酸化チタン10重量部、結合剤として用いたメトロゾ60SH-4000、5重量部を混合し、その後適量の水を加えて湿式混練した後、ハニカム状に押し出し成形し、直径113φmm、厚さ10mm、セル密度70セル/in²の円板形状のハニカム状成形体を形成し、水中で養生硬化後、900℃で1時間焼成し、触媒担体とした。その後、触媒金属としてPt20mg、Pd10mgを担持し、排ガス浄化用触媒とし、天板から燃焼部分へ50mm近づけて配置した。その他の評価方法は実施例4と同じにした。これらの結果を表4に示す。

表 4

	CO(ppm)
実施例4	5
比較例1	10

実施例4と比較例1とを比較すると、実施例4のものが比較例1のものよりも排ガスを浄化できる。これは実施例4のものは円筒形状であり、排ガスの捕集効率が上がったためである。

（実施例5）

アルミン酸石灰30重量部、溶解シリカ60重量部、二酸化チタン10重量部、結合剤として上述したメトロゾ60SH-4000を5重量部、クエン酸0.3重量部を混合し、その後適量の水を加えて湿式混練した後、ハニカム状に押し出し成形し、縦150mm、横160mm、厚さ5mm、セル密度400セル/in²（目開き1.0mm×1.0mm）のハニカム状成形体を得た。次にこの成形体を70℃の水に付け、曲率半径50mmとなるように曲げ加工した。その後、95℃の水で1時間養生硬化させ、120℃で3時間乾燥した後、900℃で1時間焼成した。この曲面形状のハニカム状セラミックスを2つ用いて、内径100mm、高さ150mmの円筒状ハニカムを構成した。その後、セラミックスに触媒金属としてPt0.5g、Pd0.25gを担持させた。燃料として灯油の予熱気化させたものを用い、円筒形の外側から内側へ気化ガスを流入させて触媒燃焼を行った。

その結果、燃焼バランスが均一におこり、燃料スリップのない効率の高い触媒燃焼が可能となった。

発明の効果

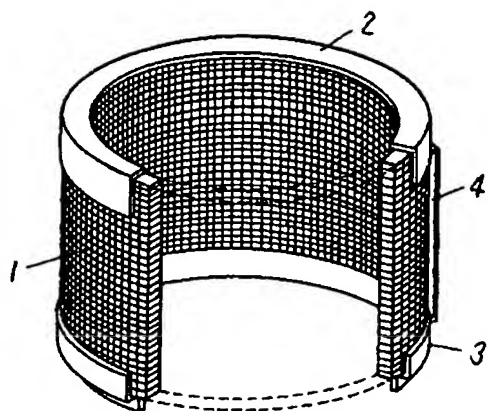
以上のように本発明によれば、加工用の硬度を保つ結合剤と加工時の硬度を一定に保つための凝結遅延剤を添加し、結合剤がゲル化する温度以上の温度の水中で曲げ加工を行なうことにより、円筒状、波状、曲面状等、従来にはない形状のハニカム状セラミックスを加工性、量産性よく得ることができる。このことにより、小空間で大面積の有効触媒表面を有するハニカム状セラミックス触媒を提供することができ、低圧力損失で高活性な触媒を得ることができる。また、構造物、耐火物としても耐熱性、機械的強度に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

第1図は実施例4における円筒形状のハニカム状セラミックス触媒の一部を破断した外観図、第2図はその分解斜視図である。

1……触媒、2、3……支持金具、4……架橋金具。

【第1図】



- 1—網体
- 2—支弁金具
- 3—支持金具
- 4—架橋金具

【第2図】

